
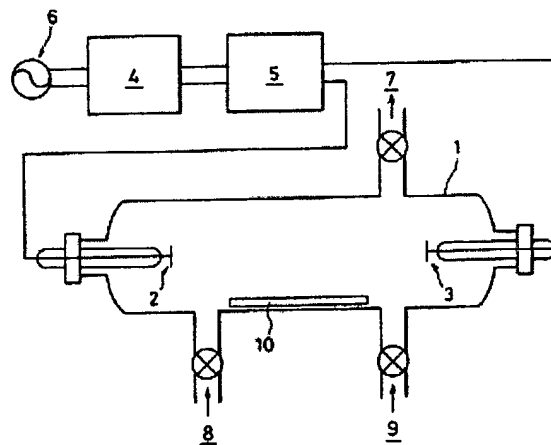


**SURFACE MODIFICATION****Publication number:** JP6228344**Publication date:** 1994-08-16**Inventor:** YOSHIDA YASUHIKO**Applicant:** ITOCHU FINE CHEM KK; MURAYAMA YOICHI;  
YOSHIDA YASUHIKO**Classification:****- international:** C08J7/00; B29C59/14; C08J7/00; B29C59/00; (IPC1-7):  
C08J7/00**- european:** B29C59/14; C08J7/10**Application number:** JP19930014212 19930129**Priority number(s):** JP19930014212 19930129**Also published as:** US5346728 (A)**Report a data error he****Abstract of JP6228344**

**PURPOSE:** To modify the surface of a polymeric material to obtain a new modified surface while fully utilizing the plasma by subjecting the surface of the material to a treatment with an iodine plasma. **CONSTITUTION:** The surface of a polymeric material is treated with an iodine plasma. The iodine atoms activated by glow discharge plasma are chemically added to the surface of the material, and this addition reaction can afford various modifications. Modifications including one by the chemical addition of iodine atoms and one by the substitution for the chemically added iodine atoms are possible for various polymeric materials (e.g. polyolefin, polyester or polyacrylate) by using various organic compounds (monomer or polymer) containing bonded iodine atoms in addition to a reaction for activation with a plasma produced from vaporized iodine atoms. In a representative instance, the control of the hydrophobicity/hydrophilicity balance is made possible by the chemical addition of iodine atoms.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228344

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 J 7/00

識別記号

3 0 6

庁内整理番号

7310-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-14212

(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月29日

特許法第30条第 1 項適用申請有り 1992年 9 月16日～ 9 月19日 物理学会主催の「第53回応用物理学会学術講演会」において文書をもって発表

(71)出願人 591048508

伊藤忠ファインケミカル株式会社  
東京都千代田区平河町 1 丁目 2 番10号 平  
河町第一生命ビル 7 F

(71)出願人 000203106

村山 洋一  
東京都新宿区下落合 3 丁目17番44 ドムス  
目自304

(71)出願人 593020429

吉田 泰彦  
埼玉県入間郡大井町大字苗間484-16

(72)発明者 吉田 泰彦

埼玉県入間郡大井町大字苗間484-16

(74)代理人 弁理士 西澤 利夫

(54)【発明の名称】 表面改質方法

(57)【要約】

【目的】 プラズマの高度利用を図り、新しいプラズマ  
処理改質表面を得る。

【構成】 高分子材料表面をヨウ素プラズマで処理す  
る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料表面をヨウ素プラズマで処理することを特徴とする表面改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、高分子材料の表面改質方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、高分子材料表面の疎水性／親水性の制御と、表面特性の改質を可能とする新しい表面改質方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、励起された原子や分子、ラジカル等が存在するグロー放電低温プラズマについては、化学的にきわめて活性な性質が注目され、エレクトロニクスをはじめとする様々な分野に応用展開されてきている。たとえば、a-SiC薄膜、ダイヤモンド薄膜、有機薄膜等の薄膜形成や基板表面のエッチングなどに利用されている。このプラズマ応用技術により得られた薄膜は、表面コーティング膜、気体透過膜、半導体特性膜等としてそのさらなる応用が期待されているものでもある。

【0003】しかしながら、プラズマの物理的挙動やその化学的性質についての詳細な検討は未だ途上の段階にあり、様々な機能性表面の創製を可能とするために、今後もさらなる検討が必要とされている。なかでも、プラズマ活性種、活性反応成分についてはその探索が強く求められている。この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、プラズマの高度利用を図り、プラズマ処理により新たな高分子材料の表面改質を可能とする新しい方法を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、高分子材料表面をヨウ素プラズマで処理することを特徴とする表面改質方法を提供する。

## 【0005】

【作用】この発明のヨウ素プラズマによる表面改質方法は、ヨウ素のグロー放電プラズマによって活性化されたヨウ素が高分子表面に付加され、この付加反応によって様々な改質が可能とされる。ヨウ素の蒸発分子をプラズマ化し、活性化する反応ばかりでなく、ヨウ素原子を結合した各種の有機化合物（モノマーまたはポリマー）を使用することにより、ヨウ素付加による改質から付加ヨウ素原子の置換による表面修飾等が各種の高分子（ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリエーテル等）材料について可能とされる。

【0006】代表的には、ヨウ素付加により疎水性／親水性の制御が可能となる。このヨウ素を、ポリエチレン等のポリオレフィン材料表面に付加する場合には、疎水性表面を親水性表面へと改質することが可能となる。ま

た、高分子材料表面は、この発明のプラズマ処理に先立って各種物質による処理をあらかじめ行っておいてもよい。

【0007】ヨウ素プラズマによる処理には、たとえば図1に示したプラズマ装置を用いることができる。このプラズマ装置においては、反応容器(1)の内部に左右一対の対向電極(2)(3)を設けている。これらの電極(2)(3)は、可変抵抗器(4)およびネオン変圧器(5)を介して商用電源(6)または交番電界を有する電源に接続している。商用電源(6)には、たとえば50Hz、100V等を用いることができる。

【0008】また反応容器(1)には、真空排気系(7)およびガス供給系(8)(9)を配備してもいい。真空排気系(7)により反応容器(1)内部を真空排気することができる。ガス供給系(8)からは、プラズマ処理に使用するヨウ素ガスが反応容器(1)内部に導入される。もう一方のガス供給系(9)からは、必要に応じてヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス等の希ガスを導入することができる。

20 【0009】ヨウ素プラズマにより表面処理される高分子材料基板(10)は、上記のプラズマ装置の反応容器(1)内の底部に挿入することができ、電極(2)

(3)間に配置される。高分子材料基板(10)の表面改質を行う場合には、反応容器(1)内部を真空排気系(7)で所定の圧力にまで排気する。次いで、ガス供給系(8)(9)からヨウ素ガスと、必要に応じてのアルゴンガス等の希ガスを反応容器(1)内に導入する。そして、商用電源(6)より電圧を印加し、ネオン変圧器(5)で増幅して対向電極(2)(3)間にヨウ素プラズマを発生させる。このヨウ素プラズマで高分子材料基板(10)の表面を処理すると、その表面にヨウ素が付加され、親水性が大きく向上する。高分子材料基板(10)の表面が改質される。

30 【0010】もちろん、この図1以外の装置を用いることができることは言うまでもない。コイル状電極による高周波励起方式や、ECR方式、ホロカソード方式等の各様の装置が使用可能である。以下、実施例を示し、さらに詳しくこの発明の表面改質方法について説明する。

## 【0011】

40 【実施例】図1に例示したプラズマ装置の反応容器(1)内部の対向電極(2)(3)間に、ポリエチレン基板を配置し、50Hz、100Vの商用電源を投入して発生させたヨウ素(I<sub>2</sub>)プラズマにより1時間表面処理を行った。対向電極(2)(3)に印加する電圧は3.0kV、3.6kV、4.2kVおよび4.8kVとし、これら各々の印加電圧においてヨウ素プラズマ処理を行った。処理後のポリエチレン基板表面をESCAによって分析した。その結果を示したものが表1である。

50 【0012】

【表1】

印 加 電 圧	O / C	I / C
3. 0 k V	0. 6 3	0. 0 4
3. 6 k V	0. 5 7	0. 0 6
4. 2 k V	0. 5 9	0. 1 0
4. 8 k V	0. 8 2	0. 2 9

【0013】印加電圧にともなって、ポリエチレン基板に結合するヨウ素量が増加することが確認された。比較のために、プラズマを発生させずにヨウ素ガスだけを反応容器（1）内に導入した場合のポリエチレン基板についてもE S C A分析した。プラズマを発生させないとヨウ素がポリエチレン基板表面に結合しないことが確認された。

【0014】以上のヨウ素プラズマ処理後のポリエチレン基板について、表面の親・疎水性を水との接触角の測定により検討した。その結果を示したものが表2である。

【0015】

【表2】

印 加 電 圧	水の接触角
未 処 理	9 7 °
3. 0 k V	8 8 °
3. 6 k V	6 8 °
4. 2 k V	5 6 °
4. 8 k V	5 9 °

【0016】この表2からも明らかなように、ヨウ素プラズマ処理後には水の接触角が大きく減少し、親水性が向上した。この水の接触角は、微量のヨウ素でもポリエチレン基板表面に結合するだけで大きく減少することが確認された。

#### 実施例2

実施例1と同様の装置を用い、3. 0 k V、3. 6 k Vの印加電圧において発生させたヨウ素（I<sub>2</sub>）プラズマによりポリエチレン基板の表面を1時間処理した。この後に、ヨウ素ガスのみをプラズマ装置の反応容器（1）内にガス供給系（8）より導入し、1時間基板表面に接触させた。処理後のポリエチレン基板の表面をE S C A

によって分析した。その結果を示したものが表3である。

\*【0017】

\*【表3】

印 加 電 圧	O / C	I / C
3. 0 k V	1. 3 5	0. 1 6
3. 6 k V	1. 2 8	0. 4 3

【0018】ヨウ素プラズマ処理後のヨウ素ガス処理によりポリエチレン基板にさらに多くのヨウ素が結合した。処理後のポリエチレン基板について、表面親・疎水性を実施例1と同様にして水との接触角の測定により検討した。その結果を示したものが表4である。

【0019】

【表4】

印 加 電 圧	水の接触角
未 処 理	97°
3. 0 k V	84°
3. 6 k V	73°

20

30

ア ミ ン 処 理 時 間 (分)	水の接触角
未 処 理	97°
1 5	35°
3 0	31°
4 5	30°
6 0	29°

【0020】この表4からも明らかなように、処理後には水の接触角が大きく減少し、親水性が向上した。また、水の接触角は、ヨウ素のポリエチレン基板表面への結合により大きく減少することが確認された。

実施例3

3. 6 k Vの印加電圧において発生させたヨウ素

(1.) プラズマによりポリエチレン基板の表面を1時 40  
間処理した。その後、ヨウ素ガスのみによって1時間処理し、さらにその表面を2-アミノエタノールによって処理した。

【0021】処理後の表面について、このアミンの処理時間(分)との関係としてその水との接触角を検討した。その結果を示したものが表5である。プラズマ処理およびヨウ素ガス処理しない場合の結果を示したものが表6である。

【0022】

【表5】

【0023】

【表6】

(5)

特開平6-228344

8

7

アミン処理時間 (分)	水の接触角
未処理	97°
15	89°
30	86°
45	76°
60	83°

\*【0024】この表5および表6により、プラズマ処理が親水性の向上に大きく寄与していることがわかる。もちろんこの発明は、以上の例によって限定されるものではない。プラズマ装置、反応条件等の細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【0025】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、改質された新しい高分子材料表面を得る。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】この発明の表面改質方法に用いることのできるプラズマ装置を例示した構成図である。

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2, 3 対向電極
- 4 可変抵抗器
- 5 ネオン変圧器
- 6 商用電源
- 7 真空排気系
- 8, 9 ガス供給系
- \*20 10 高分子材料基板

【図1】

